

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 marzo 1919.

F. D'OVIDIO, Presidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sulla esistenza di cloruri politionici nelle soluzioni di zolfo nel monocloruro di zolfo* ⁽¹⁾. Nota del Corrispondente G. BRUNI e di M. AMADORI.

Ricerche recentemente intraprese intorno alla vulcanizzazione a freddo della gomma elastica hanno richiamato la nostra attenzione sulla natura delle soluzioni di zolfo nel monocloruro di zolfo S_2Cl_2 .

Come è noto il monocloruro di zolfo è l'agente di questa vulcanizzazione a freddo. A tale scopo s'impiega generalmente in soluzione diluita (1 a 2 %) in solventi indifferenti, p. es. in solfuro di carbonio; assai più raramente si usa sotto forma di vapori ⁽²⁾. Nella preparazione industriale del cloruro di zolfo

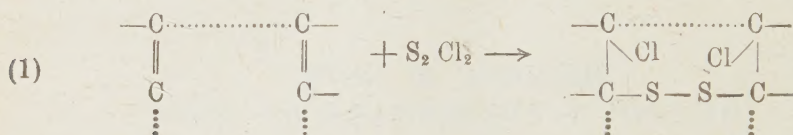
⁽¹⁾ Questo lavoro fu iniziato nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova negli ultimi mesi della mia direzione (1917) e fu ultimato nel laboratorio di ricerche chimiche e chimico-fisiche della ditta Pirelli e C. in Milano, da me ora diretto. G. BRUNI.

⁽²⁾ È strano quale poca conoscenza si abbia di fenomeni così largamente applicati anche fra chimici, e come anche in molti trattati accreditati si contengano a questo proposito affermazioni erronee. Così nel *Traité de Chimie minérale* di Moissan (1904, vol. I, 351) si dice che « la soluzione satura di zolfo nel cloruro di zolfo serve a vulcanizzare il caucciù ». Analogamente nell'ultima edizione del *Treatise on Chemistry* di Roscoe e Schorlemmer (1911, vol. I, 396) si legge che « si approfitta della proprietà del cloruro di zolfo di sciogliere lo zolfo per vulcanizzare il caucciù ». Le erronee affermazioni che sia la soluzione satura dello zolfo in monocloruro che si usa nella vulcanizzazione, e che l'agente di questa vulcanizzazione sia lo zolfo sciolto nel cloruro, si trovano ripetute in varia forma nella *Modern Inorganic Chemistry* di Mellor (1916, pag. 416); nei *Principles of inorganic Chemistry* di Ostwald (4^a ediz. inglese tradotta da Findlay, 1914, pag. 329); nel *Trattato di chimica inorganica* di Molinari (4^a ediz., 1918, vol. I, pag. 372); nel *Trattato elementare di chimica inorganica* di Alex. Smith, tradotto da Montemar-

a questo scopo si cerca di evitare nel prodotto un eccesso di cloro, ossia la presenza di cloruri superiori. Il prodotto impiegato nella pratica corrisponde quindi alla formola S_2Cl_2 o contiene un leggero eccesso di zolfo sciolto nel monocloruro, il quale in tal caso passa pure nella soluzione vulcanizzante.

In questo processo di vulcanizzazione a freddo il cloruro di zolfo si combina integralmente al caucciù; il prodotto vulcanizzato contiene infatti tanto zolfo quanto cloro e precisamente negli stessi rapporti che nel monocloruro ⁽¹⁾.

Non intendiamo di discutere qui a fondo il meccanismo completo di tale processo, nè la costituzione definitiva del prodotto vulcanizzato, argomenti controversi su cui speriamo di ritornare presto, consideriamo però come certo che il processo stesso abbia origine in una addizione della molecola S_2Cl_2 a due doppi legami della molecola del caucciù:



analogamente a quanto accade nella formazione dei clorosolfuri di etilene e di amilene di Guthrie ⁽²⁾. Ciò è del resto ammesso dalla massima parte degli autori.

Come si disse, la gomma vulcanizzata a freddo contiene in genere zolfo e cloro nel rapporto S:Cl; lo zolfo è però talvolta in eccesso rispetto al cloro. È ragionevole attribuire questo eccesso all'eccesso di zolfo esistente nel liquido vulcanizzante.

Recentemente Byzow ⁽³⁾ ha sperimentato vulcanizzando foglie di gomma con soluzioni diluitissime (0,5 %) di cloruro di zolfo in benzina a cui aveva aggiunto appositamente quantità eccedenti di zolfo ed ha trovato che il prodotto vulcanizzato conteneva proporzioni man mano più forti di zolfo rispetto al cloro. Ecco i rapporti atomici che si calcolano dalle sue esperienze:

	Rapporto atomico Cl:S			
	nel liquido vulcanizzante		nella gomma vulcanizzata	
I	2	: 2,11	2	: 3,09
II	"	2,55	"	4,95
III	"	4,22	"	7,92

tini (1912, pag. 326); nel *Trattato di chimica inorganica* di Holleman, tradotto da noi (3^a ediz., 1910, pag. 117, corretto da noi nella 4^a ediz.

Tutti questi autori, che evidentemente si copiano uno dall'altro, confondono la vulcanizzazione a freddo il cui vero agente è il cloruro di zolfo, colla più comune e più importante vulcanizzazione a caldo, il cui agente è lo zolfo, ma che si compie a temperatura elevata e senza intervento di cloruro di zolfo.

⁽¹⁾ Weber, Journ. Soc. Chem. Ind., 1894; *Chemistry of India-Rubber*, 4^a ediz., Londra, 1912, pp. 97-105.

⁽²⁾ Lieb. Ann. d. Chem., 113, 270.

⁽³⁾ Le Caoutchouc et la Gutta-percha, 1911, pag. 5291.

Byzow, che è un sostenitore della teoria di Wo. Ostwald secondo cui la vulcanizzazione consisterebbe semplicemente in un processo di adsorbimento, vede nel risultato delle sue esperienze una conferma di questa teoria e pensa che lo zolfo in eccesso sia adsorbito come tale.

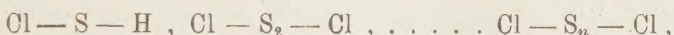
Riflettendo su questo fatto siamo stati condotti a supporre che esso possa avere una spiegazione diversa e dipendente dalla natura intima delle soluzioni di zolfo in monocloruro.

È ben noto che gli atomi di zolfo hanno una tendenza assai spiccata a riunirsi fra loro per formare delle catene anche lunghe che restano sempre bivalenti come un atomo singolo. Ciò si verifica p. es. nei persolfuri d'idrogeno e nei polisolfuri metallici del tipo $X-S_n-X$, dove n può salire sicuramente fino a 6 e probabilmente fino a 9 ⁽¹⁾.

Non è dunque azzardato supporre che alla serie:

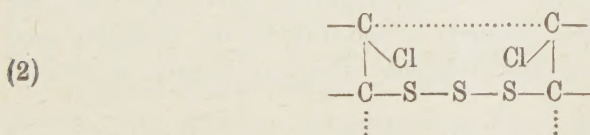


possa corrispondere l'altra:



di cui i primi due termini sono il bicloruro e il monocloruro noti ed i termini più elevati o *cloruri politionici* esisterebbero nelle soluzioni di zolfo in monocloruro.

Sarebbe così perfettamente comprensibile come, impiegando nella vulcanizzazione un cloruro di zolfo contenente una certa percentuale di molecole $Cl-S_3-Cl$, si possa formare accanto al prodotto d'addizione indicato in 1) l'altro:



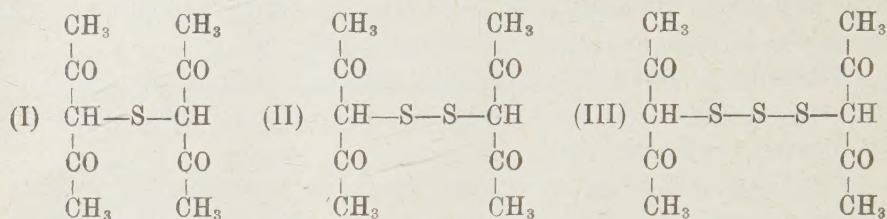
o da cloruri più ricchi in zolfo prodotti analoghi anche più solforati.

In favore di questo modo di vedere sta un fatto interessante trovato molti anni or sono da A. Angeli, il quale ha studiato assieme a Magnani ⁽²⁾ l'azione del cloruro di zolfo sull'acetilacetone. Essi hanno trovato che in

⁽¹⁾ Biltz e Wilke-Dorfürst, *Zeitschr. f. anorg. Ch.*, 48, 297 (1906); Bruni e Borgo, *questi Rendic.* [5], 16, 2° sem., 745 (1907); Bloch, *Berichte*, 41, 1961, 1971, 1975 (1908). Cfr. A. Werner, *New Ideas on inorganic Chemistry*, traduz. ingl. di E. P. Hedley, Londra, 1911, pp. 104-106.

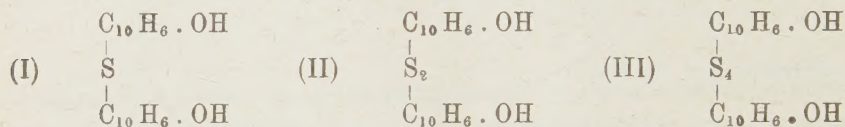
⁽²⁾ *Gazz. chim. ital.*, 23, II, 415 (1893); 24, I, 349 (1894).

quella reazione, accanto al monotio- (I), e il ditio-acetilacetone (II) si forma anche, in piccola quantità, il tritio-acetilacetone (III):



il quale ultimo, secondo l'ipotesi ora emessa, si formerebbe appunto per l'azione del composto S_3Cl_2 presente nel monocloruro impiegato.

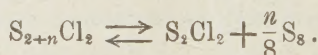
Posteriormente Henriques ⁽¹⁾ trovò che, per azione del cloruro di zolfo sul β -naftolo si forma, accanto ad un monotio- (I) e a un ditio-derivato (II) anche un tetratio-composto (III):



Ci è parso quindi interessante esaminare sperimentalmente la questione. A tale scopo non si presta il metodo dell'analisi termica. Il sistema *zolfo-cloro* è stato studiato dettagliatamente nel tratto $\text{S}_2\text{Cl}_2 - \text{Cl}$ ⁽²⁾ di cui non ci occuperemo qui, ma il tratto $\text{S} - \text{S}_2\text{Cl}_2$ non si presta a essere studiato in tal modo, anzitutto per la troppa differenza di punto di fusione fra i due costituenti. Da un esame sommario sembra però che si abbia una sola curva di solubilità e cioè quella dello zolfo nel monocloruro.

È noto fino dalle esperienze di Rose che la soluzione satura a temperatura ordinaria contiene 66,74 % di zolfo totale che corrisponde a un rapporto: $\text{Cl}:\text{S} = 2:4,44$; e che scaldando si può ottenere una soluzione assai più ricca in zolfo, da cui per raffreddamento si ottiene lo zolfo in cristalli rombici ⁽³⁾.

È quindi molto probabile che dalle miscele di zolfo e S_2Cl_2 non possa separarsi come fase solida nessun cloruro più ricco in zolfo. Ciò però non toglie che questi cloruri politionici possano esistere in soluzione come complessi più o meno dissociati secondo lo schema:



⁽¹⁾ Berichte, 27, 2993 (1894).

⁽²⁾ Vedi principalmente: Ruff e Fischer, Berichte, 36, 418 (1903); Aten, Zeitschr. f. physikal. Ch., 54, 55 (1905).

⁽³⁾ Moissan. *Traité de chimie minérale*, vol. I, pag. 349; Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie, 7^a ediz., 1909, vol. I-2, pag. 190.

Di tali equilibrii si hanno numerosi esempi, che è superfluo citare, in cui il complesso esistente in soluzione non arriva a separarsi allo stato solido.

Per risolvere tale questione si possono invece applicare con successo i metodi crioscopico ed ebullioscopico.

Si possono fondare su di essi due processi differenti. Il primo consiste nell'usare una delle due sostanze (qui il monocloruro di zolfo) come solvente, sciogliervi l'altra (lo zolfo) e studiare il comportamento crioscopico od ebullioscopico delle soluzioni. Date le costanti di S_2Cl_2 non si può usare in pratica che il metodo ebullioscopico.

Orndorf e Terasse ⁽¹⁾ hanno studiato ebullioscopicamente queste soluzioni, ed hanno trovato che si hanno per lo zolfo pesi molecolari apparenti che corrispondono alla formola S_2 . I loro dati sono resi però assai incerti dalla dissociazione che S_2Cl_2 subisce per prolungata ebollizione che, come ha trovato Beckmann (v. sotto) è tale che senza precauzioni il punto di ebollizione sale di $2,5^\circ$ in 7 ore.

Beckmann ⁽²⁾ riprese la questione in esame e aggiungendo al cloruro una piccola quantità di zolfo riuscì a rallentare di molto la dissociazione. Sciogliendo ora nuove quantità di zolfo e determinando i nuovi innalzamenti, trovarono valori che conducono a pesi molecolari variabili da 33 per una concentrazione 0,37, a 80 per una concentrazione 8,58 %. Ciò corrisponde a formole medie variabili da S a $S_{2,78}$. Non vi è quindi dubbio che in queste soluzioni la molecola normale S_8 si scinde in molecole più semplici, e a diluizione sufficiente in singoli atomi.

Beckmann conclude: « Evidentemente la scissione è accompagnata da « una combinazione (Anlagerung) di atomi di zolfo al cloruro di zolfo con « formazione di cloruri politionici ». L'interpretazione è razionale e plausibile, essendo assai poco probabile una scissione in molecole monoatomiche dello zolfo libero sciolto come tale. La dimostrazione non è però rigorosa, nè tale può ottenersi con questo procedimento.

Abbiamo quindi pensato di ricorrere al secondo modo di procedere che consiste nello sciogliere contemporaneamente i due corpi (zolfo e S_2Cl_2) in un terzo solvente e determinare gli abbassamenti crioscopici, esaminando se essi siano uguali o inferiori alla somma di quelli che darebbero i due sciolti separatamente. Questo processo fu già ripetutamente usato con successo in casi analoghi ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Amer. chem. Journ., 18, 173 (1896).

⁽²⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch., 51, 105 (1906).

⁽³⁾ Le Blanc e Noyes, Zeitschr. f. physik. Ch., 6, 401 (1890); Paternò e Peratoner, Gazz. chim. ital., 21, I, 110 (1891); Paternò e Oliveri, Rend. Soc. Chim., Roma, 5, 211; Bruni e Borgo, questi Rendic., 16, 2° sem., 745 (1907); 18, 1° sem., 355 (1908); Pellini e Amadori, questi Rendic., 19, 1° sem., 333, 480 (1910); 21, 1° sem., 290 (1912).

Anche nell'applicazione di questo secondo metodo si può procedere in due modi diversi. Il primo consiste nel partire da soluzioni più o meno concentrate di zolfo in monocloruro prima preparate, scioglierne quantità convenienti in un solvente crioscopico adatto e determinare l'abbassamento del punto di congelamento. Se non esistono complessi, o se questi si dissociano totalmente nella soluzione, l'abbassamento dovrà essere sensibilmente la somma di quelli zolfo e monocloruro darebbero da soli. Se invece i complessi esistono e persistono totalmente o parzialmente in soluzione, si avrà un abbassamento globale proporzionalmente minore, da cui si potrà col calcolo risalire approssimativamente alla composizione statistica del complesso.

Il secondo modo di agire consiste nello sciogliere dapprima nel solvente crioscopico uno dei due componenti, p. es. il monocloruro, determinare il punto di congelamento e prendere questo come zero per le successive determinazioni; aggiungere poi alla soluzione quantità in eccesso del secondo componente, qui lo zolfo, e determinare gli ulteriori abbassamenti. Se non si formano complessi si avrà l'abbassamento normale; un abbassamento inferiore indicherà al contrario l'esistenza di complessi, di cui si potrà calcolare approssimativamente la composizione.

Nel caso attuale era preferibile seguire il secondo di questi procedimenti. Esso permette infatti di dosare con maggior precisione la proporzione delle due sostanze. Inoltre deve considerarsi che l'equilibrio espresso in 3) deve spostarsi per effetto della diluzione del solvente crioscopico nel senso della dissociazione; ora operando nel modo anzidetto è possibile aggiungere un forte eccesso di zolfo libero, assai maggiore di quello che si scioglie nel monocloruro puro e far così retrocedere la dissociazione medesima.

Come solvente crioscopico si prestava assai bene il bromoformio. Esso è anzitutto un solvente ottimo a costante assai elevata e che permette letture di grande precisione. Inoltre è già noto da accurate esperienze di Borgo e Amadori ⁽¹⁾ che lo zolfo si scioglie in essi dando abbassamenti perfettamente normali e corrispondenti alla formula S_8 .

Il bromoformio e lo zolfo impiegati furono purificati nel modo indicato da Borgo e Amadori. Come costante crioscopica si tenne il valore $K = 144,1$ (Ampola e Manuelli, Borgo e Amadori). Il monocloruro fu preparato appositamente col metodo solito e purificato per distillazione. Bolliva esattamente a 138° . Esso veniva racchiuso in palline di vetro tarate e saldate alla lampada che si rompevano coll'agitatore nell'apparecchio crioscopico. Durante tutte le determinazioni si conduceva attraverso alla parte superiore dell'apparecchio una lenta corrente di aria secca.

Bisognava anzitutto verificare se il monocloruro avesse comportamento crioscopico normale. È già noto che esso dà in varii solventi inorganici ed

⁽¹⁾ Questi Rendic. 18, 1° sem., 138 (1909).

organici pesi molecolari normali corrispondenti alla formole $S_2 Cl_2$ (Oddo, Beckmann). Esso fa lo stesso sciolto in bromoformio, come risulta dalle seguenti sei determinazioni eseguite separatamente:

	Concentrazione $S_2 Cl_2$	Abbassamenti termometrici	Peso molecolare trovato
1.	1,28	1,38°	133,6
2.	1,82	1,91	137,3
3.	1,82	1,91	137,3
4.	1,82	1,90	138,0
5.	2,02	2,10	138,6
6.	2,80	2,85	141,5

media 137,7

Peso molecolare calcolato $S_2 Cl_2 = 135,04$

Dopo ciò si passò alle esperienze definitive di cui si eseguirono *dieci serie*, comprendenti *ventisette* determinazioni singole. Per ogni serie si partiva da una soluzione di concentrazione nota di $S_2 Cl_2$ a cui si aggiungevano quantità crescenti di zolfo. Per ogni concentrazione si eseguivano parecchie letture che furono sempre concordanti entro 1/100 di grado. Riportiamo i risultati nella tabella I in cui gli abbassamenti trovati sono quelli contati a partire dal punto di congelamento della soluzione di $S_2 Cl_2$.

TABELLA I.

Num. d'ordine		Concetrazioni in 100 gr. bromoformio		Abbassamenti termometrici		Differenze in meno
Serie	Determ.	S ₂ Cl ₂	Zolfo	Calcolati per S ₈	Trovati	
I	1	1,28	0,490	0,275°	0,28°	—
"	2	"	2,124	1,193	1,09	0,103°
"	3	"	3,753	2,108	1,76	0,348
II	4	1,28	0,939	0,527	0,49	0,037
"	5	"	1,689	0,949	0,87	0,079
"	6	"	2,697	1,515	1,33	0,185
III	7	1,82	1,468	0,825	0,71	0,115
"	8	"	3,320	1,865	1,49	0,375
IV	9	1,82	0,881	0,495	0,46	0,035
"	10	"	2,311	1,298	1,14	0,158
"	11	"	3,695	2,076	1,73	0,356
V	12	1,82	1,066	0,599	0,55	0,049
"	13	"	1,690	0,949	0,83	0,119
"	14	"	2,407	1,352	1,16	0,192
"	15	"	3,123	1,754	1,47	0,284
VI	16	1,82	1,802	1,012	0,85	0,162
"	17	"	2,762	1,552	1,30	0,252
"	18	"	3,294	1,851	1,51	0,341
VII	19	2,02	0,630	0,354	0,32	0,034
"	20	"	1,700	0,955	0,83	0,125
"	21	"	2,590	1,455	1,20	0,255
VIII	22	2,80	1,420	0,798	0,65	0,148
"	23	"	2,896	1,627	1,30	0,327
IX	24	2,80	0,868	0,488	0,42	0,068
"	25	"	1,998	1,122	0,90	0,222
"	26	"	2,812	1,580	1,25	0,330
X	27	2,80	1,682	0,945	0,76	0,185

Abbiamo voluto vedere se il punto di congelamento varii col tempo e assieme accertarci se le tracce di umidità presenti nonostante le precauzioni potessero influire sui risultati. Abbiamo verificato ripetutamente che, anche lasciando la soluzione a sè per 24 ore, e ripetendo le determinazioni si avevano letture coincidenti, con differenze massime di $0,02^\circ$. Non vi sono dunque da temere complicazioni per questo lato; bisogna poi tener presente che queste cause d'errore porterebbero a differenze in più e non in meno.

Dall'esame delle ultime tre colonne si vede che, salvo la determinazione 1 corrispondente alla soluzione più diluita, tutte le altre hanno dato concordemente abbassamenti più piccoli dei normali. Le differenze in meno arrivano a parecchi decimi di grado (fino a $0,375^\circ$) e fino al 25 % dell'abbassamento osservato; sono dunque assai al di fuori di tutti i possibili errori di osservazione. Ciò dimostra quindi che parte dello zolfo aggiunto non si scioglie come zolfo libero, ma si combina al monocloruro per formare cloruri politionici.

Passiamo ora a calcolare approssimativamente la composizione media di questi complessi. Essa si ottiene facilmente nel modo seguente: Si calcola anzitutto la quantità C_s di zolfo disciolto come zolfo libero S_8 dalla formola $C_s = \frac{256,48}{144,1} \cdot A$. Sottraendo ora questo valore dalla concentrazione totale C_t dello zolfo aggiunto, si ha $C_c = C_t - C_s$ che rappresenta la quantità di zolfo combinata al monocloruro. Questa quantità si può ora ricalcolare in rapporti atomici, ottenendo così il numero medio n di atomi di zolfo combinati ad ogni molecola $S_2 Cl_2$.

Diamo nella tabella II tutti i valori delle concentrazioni di $S_2 Cl_2$ e zolfo totale, libero e combinato espresse in grammimolecole e grammi-atomi e nell'ultima colonna il valore di n . La composizione media dei complessi cloruri politionici è data quindi dalla formola $S_{2+n} Cl_2$.

TABELLA II.

Nom. d'ordine		Concentrazioni in 100 gr. di solvente				$n = \frac{C_c}{C_0}$
Serie	Determin.	$S_2 Cl_2$	Zolfo totale aggiunto	Zolfo sciolto come zolfo libero	Zolfo combin. a $S_2 Cl_2$	
		mgr. molecole C_0	mgr. atomi C_t	mgr. atomi C_s	mgr. atomi $C_c = C_t - C_s$	
I	1	9,486	15,28	15,54	—	—
"	2	"	66,25	60,51	5,74	0,60
"	3	"	117,06	97,71	19,35	2,03
II	4	9,486	29,29	27,20	2,09	0,22
"	5	"	52,68	48,29	4,39	0,46
"	6	"	84,12	73,84	10,28	1,08
III	7	13,488	45,79	39,41	6,38	0,47
"	8	"	103,55	82,72	20,83	1,54
IV	9	13,488	27,48	25,53	1,95	0,14
"	10	"	72,08	63,29	8,79	0,65
"	11	"	115,25	94,37	20,88	1,54
V	12	13,488	33,25	30,53	2,72	0,20
"	13	"	52,71	46,08	6,63	0,49
"	14	"	75,08	64,40	10,68	0,79
"	15	"	97,41	81,61	15,80	1,17
VI	16	13,488	56,20	47,19	9,01	0,66
"	17	"	86,15	72,17	13,98	1,03
"	18	"	102,74	83,83	18,91	1,40
VII	19	14,970	19,65	17,76	1,89	0,26
"	20	"	53,02	46,08	6,94	0,46
"	21	"	80,78	66,61	14,17	0,94
VIII	22	20,750	44,29	36,09	8,20	0,40
"	23	"	90,33	72,17	18,16	0,87
IX	24	20,750	27,07	23,31	3,76	0,18
"	25	"	62,32	49,96	12,36	0,60
"	26	"	87,71	69,39	18,32	0,88
X	27	20,750	52,46	42,19	10,27	0,49

Nella tabella III diamo di confronto il rapporto fra il cloro e lo zolfo totale (quello del $S_2 Cl_2$ più quello aggiunto) nella soluzione e il corrispondente rapporto fra cloro e zolfo nei complessi esistenti nella soluzione stessa.

TABELLA III.

N.° d'ordine		Rapporti atomici		N.° d'ordine		Rapporti atomici	
Serie	Determ.	Cl:S totale nella soluzione	Cl:S totale combinato nei complessi	Serie	Determ.	Cl:S totale nella soluzione	Cl:S totale combinato nei complessi
I	1	3,61	2,0	VI	16	6,17	2,66
"	2	8,98	2,64	"	17	8,39	3,03
"	3	14,34	4,03	"	18	9,62	3,40
II	4	5,09	2,22	VII	19	3,31	2,26
"	5	7,55	2,46	"	20	5,54	2,46
"	6	10,87	3,08	"	21	7,39	2,94
III	7	5,39	2,47	VIII	22	4,13	2,40
"	8	9,68	3,54	"	23	6,35	2,87
IV	9	4,04	2,14	IX	24	3,34	2,18
"	10	7,37	2,65	"	25	5,05	2,60
"	11	10,54	3,54	"	66	6,23	2,88
V	12	4,46	2,20	X	27	4,52	2,49
"	13	5,91	2,49				
"	14	7,57	2,79				
"	15	9,24	3,19				

Si vede che il complesso più alto riscontrato corrisponde alla formola $S_4 Cl_2$. Come è da aspettarsi, a parità di $S_2 Cl_2$ presente, la proporzione di zolfo combinato è tanto maggiore quanto maggiore è l'eccesso di zolfo aggiunto. A parità di zolfo aggiunto tale proporzione è tanto maggiore quanto minore è la quantità di $S_2 Cl_2$ presente.

CONCLUSIONI:

1. Il monocloruro di zolfo, sciolto in bromoformio, dà abbassamenti del punto di congelamento corrispondenti alla formola $S_2 Cl_2$.

2. Miscele di $S_2 Cl_2$ e zolfo, sciolte in bromoformio, danno abbassamenti del punto di congelamento minori della somma di quelli che sarebbero dati dalle due sostanze separatamente.

3. Questo comportamento dimostra che in dette soluzioni esistono, in equilibrio coi componenti, dei *cloruri politionici*.

4. Del confronto fra gli abbassamenti trovati e quelli calcolati si può dedurre approssimativamente la formola di questi complessi.

5. Nelle soluzioni in bromoformio il più elevato di questi complessi sicuramente riscontrato è il cloruro tetrathionico $S_4 Cl_2$, ma probabilmente esistono cloruri più ricchi in zolfo nelle proporzioni di zolfo in $S_2 Cl_2$.

6. Alla presenza di questi cloruri politionici è dovuta la formazione di politio-derivati per azione (di sostituzione) di $S_2 Cl_2$ su sostanze organiche.

7. Alla stessa causa è dovuto il fatto che nella vulcanizzazione a freddo del caucciù con $S_2 Cl_2$ (addizione) si possono formare prodotti che contengono una proporzione di zolfo superiore al rapporto S : Cl.

Matematica. — *Alcune proprietà delle operazioni permutabili e delle sostituzioni regolari sopra lettere.* Nota di PACIFICO MAZZONI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

In questa Nota mi propongo in primo luogo di porre in rilievo alcune relazioni numeriche tra il periodo del prodotto di due operazioni permutabili e i periodi delle due operazioni date; e di dimostrare poscia alcune proprietà delle sostituzioni regolari sopra lettere, che si trovano enunciate nel Cap. dell'opera del Burnside, *Theory of Groups*, 1911, e che sono abbastanza interessanti.

I.

1. Siano S e T due operazioni di natura qualunque e *permutabili* tra loro: dovrà esistere una legge di composizione, tale che si possano considerare i due prodotti ST e TS, e questi devono essere uguali. Sia m il periodo di S, n quello di T, e N quello di ST. Cerchiamo la relazione fra i tre periodi m, n, N .

Indichi δ il massimo comune divisore tra m e n . Dimostriamo intanto che N è multiplo di $\frac{mn}{\delta^2}$, ed è un divisore di $\frac{mn}{\delta}$.

Che N sia un divisore di $\frac{mn}{\delta}$, questo è ben noto. Ora osserviamo che dev'essere $(ST)^N = 1$, e quindi pure $(ST)^{nm} = 1$; ma siccome S e T sono permutabili, e siccome si suppone che valga la legge associativa, si ha evidentemente

$$(ST)^{nm} = S^{nm} \cdot T^{nm} = 1.$$

Ma $S^{nm} = 1$, onde si ha pure $T^{nm} = 1$, e quindi Nm è multiplo del periodo n di T . Posto $Nm = pn$, si ha

$$N \frac{m}{\delta} = p \frac{n}{\delta};$$

da cui, siccome $\frac{m}{\delta}$ e $\frac{n}{\delta}$ sono primi tra loro, segue che N dev'essere un multiplo di $\frac{n}{\delta}$. In modo analogo si vede che N è un multiplo di $\frac{m}{\delta}$. Segue allora che N è multiplo anche del prodotto

$$\frac{m}{\delta} \cdot \frac{n}{\delta} = \frac{mn}{\delta^2}. \quad \text{C. d. d.}$$

Posto ora $N = \frac{mn}{\delta^2} \cdot h = \frac{mn}{\delta} : \frac{\delta}{h}$, si ha

$$\frac{\delta}{h} = \frac{mn}{\delta} : N,$$

che è un numero intero, perchè $\frac{mn}{\delta}$ è multiplo di N . Indicato con q il numero $\frac{\delta}{h}$, questo numero q è un divisore di δ , e N si può scrivere

$$N = \frac{mn}{\delta \cdot \frac{\delta}{h}} = \frac{mn}{\delta q},$$

e abbiamo così il teorema seguente:

Se S e T sono due operazioni permutabili, se m è il periodo di S , e n quello di T , se δ è il massimo comune divisore tra m e n , il periodo N del prodotto ST è un numero della forma

$$\frac{mn}{\delta q},$$

dove q è un numero intero divisore di δ (eventualmente $q = 1$, ovvero $q = \delta$).

In particolare, se $\delta = 1$, allora è pure $q = 1$, e quindi $N = mn$.
Dunque:

Se i due periodi m e n sono primi tra loro, allora il prodotto ST ha il periodo uguale a mn .

Se però i due gruppi ciclici $\{S\}$ e $\{T\}$ generati dalle potenze di S e di T , non hanno operazioni comuni, oltre l'identità, allora il prodotto ST ha l'ordine $\frac{rs}{\delta}$. Infatti allora si ha $(ST)^N = S^N \cdot T^N = 1$, e quindi $S^N = T^{-N} = 1$, cioè N è multiplo di r e di s , e perciò anche del loro m. c. m. $\frac{rs}{\delta}$ (1).

2. Quello che ci proponiamo di fare ora è di trovare dei casi in cui il valore di ϱ si possa subito assegnare, e di trovare delle limitazioni per i valori che può avere ϱ .

Diciamo in generale α il minimo resto positivo di N rispetto a m , e β quello di N rispetto a n . Vuol dire che devono esistere dei numeri interi x e y , per cui si abbia

$$(1) \quad N = \alpha + xm = \beta + yn, \quad \text{con } 0 \leq \alpha < m, \quad \text{e } 0 \leq \beta < n.$$

Dimostriamo subito che se $\alpha = 0$, allora è pure $\beta = 0$. Infatti si ha dalla (1) che $S^N = S^\alpha$, e $T^N = T^\beta$, onde se $\alpha = 0$, si ha

$$(ST)^N = S^N \cdot T^N = S^\alpha \cdot T^\beta = T^\beta = 1,$$

e perciò β dev'essere multiplo di n ; e siccome $\beta < n$, dovrà essere $\beta = 0$.
C. d. d.

Nel caso che sia $\alpha = \beta = 0$, allora N è multiplo di m e di n , e perciò allora si ha $N = \frac{mn}{\delta}$. Viceversa, se $N = \frac{mn}{\delta}$, allora si ha $\alpha = \beta = 0$.

Torniamo al caso generale. Siccome N e m sono multipli di $\frac{m}{\delta}$, a causa della (1) anche α sarà multiplo di $\frac{m}{\delta}$; e così pure β è multiplo di $\frac{n}{\delta}$. Poniamo

$$\alpha = k \cdot \frac{m}{\delta}, \quad \text{e} \quad \beta = k' \cdot \frac{n}{\delta}.$$

Siccome $0 \leq \alpha < m$, sarà $0 \leq k < \delta$, e così pure $0 \leq k' < \delta$.

Le relazioni (1) si possono scrivere in generale

$$\frac{mn}{\delta\varrho} = k \frac{m}{\delta} + xm = k' \frac{n}{\delta} + yn,$$

(1) Se S e T sono due sostituzioni sopra lettere, che non abbiano lettere comuni, allora il prodotto ST ha appunto l'ordine $\frac{rs}{\delta}$.

da cui si ottengono le due seguenti:

$$(2) \quad \frac{k}{\delta} + x = \frac{n}{\delta q}, \quad \text{e} \quad \frac{k'}{\delta} + y = \frac{m}{\delta q}.$$

Ora osserviamo che è $\alpha = 0$, quando sia $k = 0$; ed è $\beta = 0$, quando sia $k' = 0$. Dunque:

La condizione necessaria e sufficiente affinchè sia $N = \frac{mn}{\delta}$, è che uno dei quattro numeri α, β, k, k' , sia $= 0$. Se uno di questi numeri è nullo, allora sono nulli tutti quattro, e questo accade allora e allora soltanto che sia $q = 1$.

Se $q \neq 1$, allora $k \neq 0$, e $\frac{k}{\delta}$ è una vera frazione (propria), e perciò, a causa delle (2), anche $\frac{n}{\delta q}$ sarà una vera frazione. Altrettanto dicasi per la frazione $\frac{m}{\delta q}$. Abbiamo così il teorema:

Posto l'ordine N di ST sotto la forma $N = \frac{mn}{\delta q}$, se $q \neq 1$, allora

$\frac{m}{\delta q}$ e $\frac{n}{\delta q}$ sono due vere frazioni, cioè non uguali a numeri interi.

È questa una limitazione per i valori che può avere q : tra tutti i divisori q di δ bisogna escludere per q tutti quelli, per i quali una delle due frazioni $\frac{m}{\delta q}$ e $\frac{n}{\delta q}$ abbia un valore intero: a prescindere però dal valore $q = 1$, che è sempre un valore possibile per q .

3. Deduciamo alcune conseguenze da questo risultato.

Se uno dei due numeri m e n è multiplo di δ^2 , allora necessariamente si ha $N = \frac{mn}{\delta}$, cioè uguale al minimo comune multiplo di m e n .

Infatti se q è un divisore qualunque di δ , δ^2 è multiplo di δq ; sicchè se ad esempio m contiene δ^2 , allora m è pure multiplo di δq , e perciò $\frac{m}{\delta q}$ risulta sempre intero, e l'unico valore possibile per q è $q = 1$.

Segue in particolare: se il periodo m di S è multiplo di n^2 , allora il periodo di ST è uguale a m (che è in tal caso il M. C. M. di m e n).

Ricordiamo infine, a proposito di operazioni permutabili, questa proprietà: se S e T sono due operazioni permutabili, ognuna di esse è permutabile col prodotto ST , e in generale una qualunque potenza di S è permutabile con una qualunque potenza di T ; di più un qualunque prodotto della forma $S^p T^q$ è permutabile con un qualunque altro della forma $S^r T^s$.

Matematica. — *Sulle funzioni additive di campo*. Nota di MAURO PICONE, presentata dal Corrisp. GUIDO FUBINI

1. Si deve al prof. Fubini ⁽¹⁾ la proficua introduzione, nella trattazione elementare degli integrali multipli, delle funzioni additive di campo e delle loro derivate.

Il teorema del prof. Fubini:

non può esistere più di una funzione additiva delle porzioni τ di un dominio chiuso Ω , alla quale sia assegnato in ogni punto di Ω , il valore della derivata,

può essere assai utilmente applicato per dare rigorose e semplici dimostrazioni delle più importanti relazioni nella teoria degli integrali multipli. Ciò mostrerò con qualche esempio, con intendimenti puramente didattici, in note ulteriori.

Per tali applicazioni giova però modificare la definizione di derivata di una funzione di campo.

Il dominio chiuso Ω in cui è definita la funzione $S(\tau)$ delle porzioni τ di Ω sia quadrabile, e consideriamo porzioni τ quadrabili, di cui indicheremo con τ l'area. Sia P un punto di Ω . Secondo il prof. Fubini,

per derivata di $S(\tau)$ nel punto P , si intende il limite, se esiste, del rapporto

$$\frac{S(\tau)}{\tau},$$

nel mentre che tende a zero il raggio di un cerchio di centro in P , avente nel suo interno la porzione variabile τ .

Con vantaggio nelle applicazioni a molte questioni di analisi, ci si può invece limitare a considerare solamente domini Ω e sue porzioni τ quadrabili e regolari ⁽²⁾ e a dare la diversa definizione di derivata che si trova al n. 3.

2. Introduciamo alcune opportune denominazioni.

Due raggi indefiniti paralleli e dello stesso verso, perpendicolari, nei due estremi, ad un segmento a di retta, limitano con questo segmento una porzione di piano, i cui punti sono proiettati ortogonalmente sulla retta di a

⁽¹⁾ G. Fubini, *Lezioni di analisi matematica* (S. T. E. N., 1915), capitolo XVI. Cfr. anche le Note dello stesso A. in questi Rendiconti (seduta dell' 11 aprile 1915) e negli Atti della R. Acc. delle Scienze di Torino (vol. 50, pag. 293).

⁽²⁾ *Regolari* nel senso precisato da Osgood [*Lehrbuch der Funktionentheorie*, 1° vol., 2ª ed., pagg. 51 e 179].

in punti del segmento a : tale porzione sarà chiamata *semistriscia*. il segmento a si dirà la *base*, i raggi indefiniti si diranno i *lati* della semistriscia.

Sia P un punto ordinario del contorno di un dominio regolare Ω , nel quale punto la tangente a questo contorno non è parallela a nessuno degli assi coordinati x, y . Condotti per P i quattro raggi

$$+x, -x, +y, -y,$$

uno, che chiameremo x_i , dei primi due e uno, che chiameremo y_i , dei rimanenti, penetrano nell'interno di Ω . Per *rettangoloidi* r_x, r_y relativi a P , intendiamo quelle porzioni di Ω contenute, le prime, ciascuna, in una semistriscia che contiene il punto P nel suo interno, ha la base non esterna ad Ω e i lati nella direzione e nel verso dell'asse $-x_i$, contenute, le seconde, ciascuna, in una semistriscia che contiene il punto P nel suo interno, ha la base non esterna ad Ω , e i lati nella direzione e nel verso dell'asse $-y_i$.

Se la tangente al contorno di Ω nel punto P è parallela all'asse x (all'asse y), dei due raggi $+y$ e $-y$ ($+x$ e $-x$) uno, che chiameremo y_i (x_i), penetra nell'interno di Ω , e si definiranno, come sopra, i rettangoloidi r_y (r_x) relativi al punto P .

3. Dopo ciò diamo la seguente

Definizione di derivata per una funzione di campo. Se il punto P è interno al dominio regolare Ω , o è un punto *singolare* del suo contorno, per derivata nel punto P di una funzione $S(\tau)$ delle porzioni regolari τ di Ω , si intende il limite, se esiste, del rapporto

$$\frac{S(r)}{r},$$

ove r è l'area della porzione di Ω contenuta in un rettangolo — a lati paralleli agli assi coordinati — al quale il punto P si mantiene interno, nel mentre che i lati del rettangolo tendono a zero ⁽¹⁾.

Se il punto P è un punto ordinario del contorno di Ω ed in P la tangente al contorno non è parallela nè all'asse x nè all'asse y , per derivata nel punto P si intendono i limiti, se esistono e se sono eguali, dei rapporti:

$$\frac{S(r_x)}{r_x}, \quad \frac{S(r_y)}{r_y},$$

⁽¹⁾ Ho scritto queste righe senza conoscere la Nota del Vitali: *Sui teoremi di Rolle e della media per le funzioni additive* (questi Rend., seduta del 21 maggio 1916), segnalatami dal prof. Fubini, apparsa mentre io ero al Pasubio. In questa Nota il Vitali considera varie definizioni di derivate per le funzioni additive e vi stabilisce il teorema della media, per campi di forma particolare, considerando anche la stessa definizione data ora qui della derivata per punti interni al campo.

ove r_x e r_y sono le aree di rettangoloidi r_x e r_y relativi al punto P, nel mentre che i diametri di questi rettangoloidi tendono a zero.

Se il punto P è un punto ordinario del contorno di Ω e in P la tangente al contorno è parallela all'asse x (all'asse y), per derivata nel punto P si intende il limite, se esiste, del rapporto

$$\frac{S(r_y)}{r_y}, \quad \left(\frac{S(r_x)}{r_x} \right)$$

ove $r_y(r_x)$ è l'area di un rettangoloide $r_y(r_x)$ relativo al punto P, nel mentre che il diametro di questo rettangoloide tende a zero.

4. Sussiste il teorema:

Non può esistere più di una funzione additiva delle porzioni regolari τ di un dominio chiuso e regolare Ω , alla quale sia assegnato, in ogni punto di Ω , il valore della derivata, nel senso definitivo del n. 3.

Ciò discende dal

TEOREMA DELLA MEDIA: *Se la funzione additiva $S(\tau)$, delle porzioni regolari τ di Ω , possiede, in ogni punto di Ω , la derivata, nel senso definitivo al n. 3, e se questa derivata è una funzione F limitata, il rapporto*

$$\frac{S(\tau)}{\tau}$$

è compreso fra il limite superiore L_τ e il limite inferiore l_τ della derivata F in τ .

Di questo teorema si può dare la stessa dimostrazione data dal Fubini per il teorema della media relativo alle funzioni additive aventi derivata nel senso più esteso definito al n. 1. Basterà soltanto sostituire alle suddivisioni arbitrarie di Ω , eseguite dal Fubini, suddivisioni di Ω mediante rette parallele agli assi coordinati: praticata nel piano una quadrettatura — avente per assi gli assi coordinati — pur di scegliere minore di un certo segmento il lato della quadrettatura, si perverrà a suddividere il dominio Ω , in quadrati, in rettangoloidi r_x e r_y e, entro i quadrati della quadrettatura che contengono punti singolari del contorno di Ω , in porzioni di Ω aderenti al contorno contenute in quadrati ⁽¹⁾. Fatta questa suddivisione, se fosse:

$$\frac{S(\Omega)}{\Omega} \geq L_\Omega + \varepsilon, \quad \text{con } \varepsilon > 0,$$

ripetendo il ragionamento del Fubini e sostituendo al lato della quadrettatura un suo sottomultiplo tendente a zero, si verrebbe a determinare un punto

⁽¹⁾ Cfr. in proposito Osgood, op. cit., pag. 179, *Suddivisione di un dominio regolare in domini di tipo normale.*

di Ω (nel suo interno o sul contorno) per il quale, la derivata, nel senso definito al n. 3, non sarebbe inferiore a $L_{\Omega} + \varepsilon$.

5. Dopo i teoremi del n. precedente, volendo dunque dimostrare l'eguaglianza delle due funzioni additive $S_1(\tau)$ e $S_2(\tau)$ delle porzioni regolari τ di un dominio regolare e chiuso Ω , basterà limitarci a stabilire l'eguaglianza delle derivate, nel senso definito al n. 3, di $S_1(\tau)$ e di $S_2(\tau)$ in ogni punto di Ω .

Ciò parmi rappresentare una notevole semplificazione, per le dimostrazioni, in confronto a quelle che si dovrebbero fare per assicurare l'eguaglianza delle derivate nel senso più esteso definito al n. 1.

Le funzioni $S(\tau)$ delle porzioni regolari τ di Ω , aventi derivata nel senso del n. 3, formano una classe probabilmente più estesa di quelle aventi derivate nel senso del n. 1. Si vede subito però, in virtù del teorema della media del n. 4, che se una funzione additiva $S(\tau)$ ha, in ogni punto di Ω , una derivata nel senso definito al n. 3, e se questa derivata è una funzione continua in Ω , la $S(\tau)$ ha anche derivata (la medesima) nel senso definito al n. 1.

Geologia. — *Traccie di vaste glaciazioni antiche nei Monti della Duchessa (Abruzzo Aquilano)*. Nota dell'ing. CAMILLO CREMA, presentata dal Socio C. F. PARONA.

Quel tratto della catena dei Monti della Duchessa compreso fra la pianura di Avezzano, la valle Amara e l'altipiano di Rocca di Mezzo presenta un intreccio di valli anguste e profonde e di aride cime a precipitosi versanti, che ne fanno uno dei punti più selvaggiamente pittoreschi dell'Abruzzo Aquilano. Nell'apparente disordine orografico è però facile riconoscere un nodo centrale, l'erta giogaia del Costone (2237 m.), dal quale si irradiano cinque giganteschi contrafforti, facienti capo ad altrettanti gruppi montuosi, che culminano rispettivamente nei monti Velino (2487 m.), Morrone (2266 m.), Puzzillo (2177 m.), Rotondo (2062 m.) e della Magnola (2223 m.).

Quest'accidentata regione è essenzialmente costituita da calcari appartenenti a due piani del Cretacico, il Cenomaniano ed il Turoniano, fra i quali s'interpone, come dovunque nell'Appennino il Mesozoico superiore compaia colla *facies* così detta *abruzzese*, l'orizzonte a *Requena parvula* Costa e *Monopleura Schnarrenbergeri* Par., sede di numerosi ed importati affioramenti di bauxite. Su questa impalcatura non si hanno, pare, altri terreni d'origine marina fuorchè quelli della nota *formazione calcareo-marnoso-arenacea* del Miocene medio, così diffusa nell'Appennino. I calcari miocenici s'incontrano qua e là in placche più o meno estese, ma non hanno importanza che nei monti prossimi alla pianura, nei quali compaiono associati alle arenarie; queste poi formano una lunga striscia nella Conca di Rocca di

Mezzo, alle falde del versante occidentale. In breve, si tratta di un distretto montuoso costituito quasi esclusivamente da calcari, con grande uniformità di composizione.

Ma non è per soffermarmi sulla struttura geologica di questa regione, tuttora in corso di studio, che io presento questa comunicazione, bensì perchè nei miei rilevamenti potei riconoscere numerose ed importanti tracce di antichi fenomeni glaciali, del tutto ignorate, quantunque ne facessero presagire la esistenza le condizioni topografiche del territorio ed il trovarsi esso, per una notevole parte della sua area, al disopra della quota attribuita, in altri punti dell'Appennino, alla linea nivale durante l'epoca glaciale. Scopo di questa breve Nota preliminare è di dare cognizione di tali resti di antiche glaciazioni, per quanto lo permettono i rilievi, non peranco compiuti.

Le valli principali, che irradiano dal Costone determinando i cinque gruppi montuosi su rammentati, e parecchie delle minori fanno capo a circhi, talvolta grandiosi, le cui paurose pareti sorgono da imponenti zoccoli detritici, e circhi più modesti si allineano sui versanti esposti a Nord incidendoli fino al crinale, ridotto ad una cresta aguzza e frastagliata. A valle dei circhi sono comuni estese superfici di rocce arrotondate, e tipiche sezioni ad U si possono osservare lungo importanti tronchi di valli con profilo longitudinale a gradini.

Dovunque abbondano cumuli, anche enormi, di detriti, che alla composizione, alla forma, alla posizione si rivelano con ogni evidenza per antiche morene, per quanto la monotonia del complesso roccioso dal quale derivano renda talvolta difficile il separarle dal detrito di falda; nè minore importanza hanno le formazioni alluvionali in relazione a fenomeni glaciali. Singolare per quanto ovvia caratteristica di queste morene, è la presenza della bauxite fra i detriti che le formano: nel morenico delle alte valli del gruppo del Morrone tale minerale è anzi in qualche punto così abbondante da far pensare che se ne possa tentare l'escavazione. Rari e minuti sono invece i ciottoli bauxitici nelle alluvioni, trattandosi di un materiale facilmente disgregabile.

Per la grande permeabilità del suolo calcareo non si hanno laghi di circo e quelli di origine morenica sono ridotti a pozze insignificanti, ma non mancano sedimenti di antichi laghi di discreta importanza, ed è dovuto alla erosione glaciale il pittoresco lago della Duchessa, annidato a 1772 m. s. m., sotto l'alta costa del M. Morrone. Insomma in tutta la regione e ad ogni altezza si ritrovano nel modellamento del suolo forme caratteristiche del paesaggio glaciale.

Riservandomi di ritornare più minutamente sull'argomento a rilievi ultimi, mi limiterò qui ad una sommaria rassegna dei principali fatti osservati nelle singole valli, principiando da quella di Pezza, una delle più interessanti per la sua caratteristica morfologia.

Veramente notevole infatti è il contrasto che si osserva in questa valle nella conformazione dei due versanti, il destro esposto a tramontana, ed il sinistro rivolto a mezzodi: mentre quest'ultimo non presenta che le consuete solcature, dovute principalmente all'azione erosiva delle acque selvaggie, il primo si mostra invece inciso da una serie di gigantesche nicchie, col fondo ad una altezza media di 1650 m., allineate l'una presso l'altra e nelle quali è facile riconoscere antichi circhi glaciali ⁽¹⁾.

Ma oltre alle vedrette che elaborarono questi circhi, la valle ospitò pure un ghiacciaio, che la percorse tutta ed irruppe anche attraverso alla stretta gola detta Vado di Pezza nella Conca di Rocca di Mezzo. In questo altipiano si hanno relitti di una morena superficiale al Colle Moncone, presso la chiesuola di S. Leucio, ma sulla loro provenienza non è facile pronunziarsi; fu invece certamente deposto da questo ghiacciaio il conglomerato morenico del Colle delle Renare. Il fondo del Vado di Pezza è un po' più alto del filo della valle, la quale rimane così trasformata in un bacino chiuso, ma in prosecuzione di questo si ha nella Conca di Rocca di Mezzo un largo soleo, affatto sproporzionato all'azione erodente dell'esiguo corso d'acqua che lo percorre: ciò fa supporre che la gola non si presenti sopraelevata per l'esistenza di una barra rocciosa nascosta dai detriti che attualmente occupano il fondo, ma soltanto per la presenza di questi ultimi; è presumibile anzi per la parte più profonda di essi che si tratti di materiale abbandonato dal ghiacciaio nel suo regresso, poichè in quello stretto passaggio parecchie morene dovevano venire a riunirsi fra di loro. Entro valle, immediatamente a monte dello sbocco della valle del Ceraso, si osservano gli avanzi di un arco frontale e, pochi chilometri più in su, quelli di un altro apparato terminale; nell'intervallo si hanno depositi di un antico lago e le reliquie di due morene laterali.

Al ghiacciaio di Pezza affluiva quello proveniente dalla valle del Ceraso che lasciò, a traccia di sè, resti di morene laterali e di due archi frontali il più basso dei quali sta presso lo sbocco della valle e colla sua estremità sinistra si unisce all'estremità destra di quello deposto dal ghiacciaio principale. La valle termina poi in alto con una serie di circhi resi un po' irregolari dall'erosione e situati ad una altezza media di circa 1850 m.

Tracce glaciali non meno importanti si troveranno certamente esplorando le altre valli del gruppo della Magnola, come fanno pronosticare da un canto la presenza di ben conservati circhi terminali di discreta ampiezza, ad es. quello della valle della Genzana, e dall'altro la natura morenica della maggior parte delle masse detritiche che ingombrano il profondo Fosso S. Potito.

La valle del Puzzilla, contigua alla val Pezza dal lato di tramontana ma orientata a N-E, si apre con un vasto circo per restringersi subito e

(1) Queste cavità vengono localmente designate coi nomi di *conche*, *coppi*, *funni*, ecc; le più importanti sono denominate semplicemente *valli*.

sfociar poi dopo un breve percorso nell'ampia conca, che con andamento NO-SE si apre fra i monti Orsello e Rotondo ed il cui fondo pianeggiante, detto Campo Felice, è dovuto all'interrimento di un antico lago.

Lo sbocco della valle è occupato da un imponente apparato frontale che, invadendo la conca su di un semicerchio di quasi 2 km. di raggio, si spinge fin presso il versante opposto. Più a monte, in due altri punti della valle si hanno ammassi morenici abbandonati dal ghiacciaio durante il suo arretramento e, cioè, nel tronco detto Val Leona, coperto di morenico per oltre un chilometro e mezzo, e nell'estremità Sud del circo terminale, dove, protetto dall'immane barriera del Costone, il ghiacciaio trovò rifugio per la sosta finale. È quivi ancora visibile, perfettamente conservato, l'ultimo, minuscolo, arco frontale; di cotali piccoli apparati terminali, rimasti intatti, non mancano d'altronde esempi in tutte queste valli.

Anche nella Conca di Campo Felice si osservano fra il versante esposto a Sud e quello rivolto a Nord le spiccate differenze morfologiche già notate per la conca di Pezza: il versante meridionale è inciso all'altezza di circa 1700 m. da una serie di antichi circhi, ed altri se ne hanno alquanto più in basso. Sotto questi circhi, talora anche molto grandi, si osservano apparati multipli, di varia importanza. La più vasta di queste vedrette, quella della valle dei Nibbi, affluiva nel ghiacciaio del Puzillo e nel suo lento ritiro depose un apparato morenico che copre senza interruzione tutto il percorso.

Pressapoco parallela alla Conca di Campo Felice corre la valle della Giumenta, incassata nel versante settentrionale del gruppo del Puzillo. Benchè angusta e priva di circo raccoglitore, pure per la sua esposizione e perchè compresa fra due barriere protettive potè ospitare anch'essa un ghiacciaio, che ritirandosi la coprì di morenico per più di metà della sua lunghezza. La formazione di questa grande morena trova spiegazione nella forte acclività dei versanti, come la sua conservazione nel fatto che, scomparso il ghiacciaio, la valle non fu solcata da un importante corso d'acqua.

Poco a Nord di tale morena la valle della Giumenta, piegando ad ovest si riunisce a quella del Rio di Tornimparte. Malgrado la sua scarsa elevazione anche questa valle dovette essere percorsa da un ghiacciaio, come dimostra la piccola morena presso la Fonte Rajcara.

Un bacino complesso, ampio, elevato e ben esposto alimentava invece il ghiacciaio della valle dell'Asina (V. Amara), al quale non mancavano inoltre importanti affluenti e probabilmente anche un notevole contributo per opera delle valanghe. Non ho ancora avuto agio di determinare i limiti raggiunti da quest'importante ghiacciaio, che invase la conca del Camarone (800 m. s. m.) e dovette scendere ancora più in basso. Alcuni degli abitati circostanti, ad es. Spedino e Collefegato, sono costruiti sui suoi depositi morenici, alla quale circostanza è dovuta almeno in gran parte la loro rovina in occasione del terremoto del 13 gennaio 1915. Masse moreniche si esten-

dono pure sotto S. Stefano e resti di una morena di ostacolo addossata al Colle di Corvaro si trovano allo sbocco della valle Amara.

La valle è qui abbastanza ampia e con profilo a V, ma va rapidamente restringendosi; mentre i suoi fianchi, arrotondati fin verso il 1100 m., si fanno più ripidi dando alla sezione una forma ad U; malgrado l'erosione subita, il fondo mostra bene il profilo a gradini. Questo tronco non era propizio alla formazione di grandi morene, ma in quello più a monte, detto valle dell'Asina, se ne ha una notevolissima, di quasi 3 km. di lunghezza, con una larghezza media di km. 1,5, alla cui formazione non fu certo estraneo il brusco cambiamento di direzione quivi presentato dalla valle. Più a monte ancora, in corrispondenza di un bel circo che incide il monte Morrone fin presso la vetta, si ha un altro accumulo morenico, formato da una serie di apparati frontali sempre più regolari e meglio conservati man mano che diminuiscono d'ampiezza.

Da rammentarsi pure, perchè estese e potenti, sono le formazioni alluvionali originatesi in dipendenza di questo ghiacciaio.

In quanto ai suoi tributari, ricorderò il ghiacciaio del Vallone Conca, che lasciò una bella morena sotto la Fonte Vena, e quelli senza confronto più importanti, della valle del Cieco e di val di Teve, provenienti rispettivamente dal gruppo del Morrone e da quello del Velino.

Il ghiacciaio del Cieco era alimentato dal vasto e complesso anfiteatro del lago della Duchessa. Nel suo ritiro questo ghiacciaio dovette risolversi in due, come dimostrano le morene esistenti sotto il Muro Lungo ed ad ovest del lago. Questo ghiacciaio, come quello del Vallone Conca e qualche altro minore tributario, dovette essere pensile rispetto al ghiacciaio maestro.

Più esteso ancora era il ghiacciaio del Teve, che prendeva origine dallo imponente circo scavato nel versante nord del Velino ed il più elevato della regione nonchè da quello molto più modesto, ma non senza importanza malgrado l'esposizione a Sud, che si apre ad ovest del Costone. La valle di Teve, profonda e protetta dall'alta barriera del Monte Rozzo, presentava condizioni propizie allo sviluppo di un ghiacciaio; non così per l'accumulo e la conservazione delle sue costruzioni. Ammassi morenici importanti non si hanno perciò che sotto il grande circo terminale, dove vengono in contatto con immani scarpate di detriti di falda. Lungo tutta la valle è però ben visibile una sezione ad U ed un fondo a gradini.

Nel gruppo del Velino, il più importante dei cinque che abbiamo considerato, erano già state ripetutamente indicate tracce di antichi fenomeni glaciali, ma non sotto 1850 m. s. m., e solo recentemente venne supposto dall'ing. Franchi che esse dovessero scendere molto più in basso. L'ipotesi trova ora una prima conferma, e miglior conferma le verrà certamente da una più completa conoscenza di questo gruppo di monti, poichè depositi morenici si hanno anche alle falde del suo versante meridionale: di natura

morenica, ad es., pare il cordone di detrito calcareo, sul quale sta l'abitato di Rosciolo, a 900 m. s. m.

Le osservazioni ora esposte con quelle fatte da altri in differenti punti della catena appenninica mi sembrano ormai sufficienti ad adombrare la importanza delle antiche glaciazioni nell'Appennino centrale, le quali dovettero raggiungere uno sviluppo considerevole, con ghiacciai di dimensioni comparabili a quelle degli attuali delle Alpi. Confido, procedendo nei miei rilevamenti, di poter presto contribuire allo studio dell'importante argomento con notizie meno monche e frammentarie di quelle ora presentate.

E. M.
